

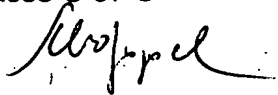
(1) DE 1082259 B ✓

(2) US 3169390 A ✓

1. Der Prüfung werden die ursprünglich eingereichten Unterlagen zugrunde gelegt.
2. Die Neuheit der in Anspruch 1 benannten Carbonsäureester ist anzuerkennen.
3. Aus der Druckschrift (1) sind jedoch die sehr ähnlichen [(2-Methyl-2-norbornyl)-methyl]-ester der Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, mit $n=5-10$, bekannt (vergleiche Druckschrift (1) Anspruch 1). Diese Ester werden als gute Schmiermittel beschrieben (vergleiche Sp. 1 Z. 30-33, Sp. 3 Z. 1-2 und Tabellen 1-3). Aus der Druckschrift (2) ist der sehr ähnliche Sebazinsäure-di[(2-Methyl-2-norbornyl)methyl]-ester als Weichmacher bekannt (vergleiche Sp. 2 Z. 24-39). Die aus den Druckschriften (1) und (2) bekannten Dicarbonsäureester unterscheiden sich von den erfindungsgemäßen Dicarbonsäureestern nur durch eine zusätzliche Methylgruppe am Norbornan. Für den Fachmann ist es daher nicht überraschend, dass die erfindungsgemäßen Dicarbonsäureester sich ebenfalls als Weichmacher und Schmiermittel eignen.
Die Anmelderin wird gebeten, gegebenenfalls die erfinderische Tätigkeit im Hinblick auf die Druckschriften (1) und (2) durch eine überraschende Eignung der erfindungsgemäßen Carbonsäureester als Weichmacher und Schmiermittel an Hand von objektiv überprüfbaren Meßwerten glaubhaft zu machen.
4. Das Verfahren gemäß geltendem Anspruch 2 stellt ein übliches Veresterungsverfahren dar (vergleiche dazu z. B. die Druckschrift (1) die Ansprüche und Beispiel 1) und ist per se nicht erfinderisch.
5. Der Verwendungsanspruch 4 ist aus den unter Punkt 3 genannten Gründen nicht gewährbar.
6. Eine Patenerteilung kann derzeit wegen fehlender erfinderischer Tätigkeit nicht in Aussicht gestellt werden. Falls eine Äußerung in der Sache nicht beabsichtigt ist, wird eine formlose Mitteilung über den Erhalt des Bescheides erbeten.

Prüfungsstelle für Klasse C 07 C

Dr. Schröppel



Anlagen: Abl. von 2 Entgegenhaltungen

BEST AVAILABLE



PATENTSCHRIFT 1 082 259

DBP 1 082 259

KL. 12 o 25

INTERNAT. KL. C 07 c

ANMELDETAG: 10. JANUAR 1959

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 25. MAI 1960AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 24. NOVEMBER 1960STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 082 259 (E-16994 IV b/12 o)

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer neuen Klasse von Verbindungen, von denen sich gezeigt hat, daß sie als Schmiermittel besonders geeignet sind.

Kohlenwasserstoffe und Mineralöle sind als Schmiermittel weit verbreitet. Sie haben aber auch eine Reihe von Nachteilen, die ihre Verwendung für manche Zwecke nicht ratsam erscheinen lassen. Insbesondere erleiden Öle mit Kohlenwasserstoffstruktur ausgeprägte Viskositätsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur und haben außerdem, soweit sie bei hohen Temperaturen eine brauchbare Viskosität aufweisen, ziemlich hohe Stockpunkte. Schmieröle auf Kohlenwasserstoffbasis, die niedrige Stockpunkte aufweisen, enthalten gewöhnlich einen erheblichen Anteil flüchtiger Substanzen, der bei hohen Temperaturen verlorengeht. Schmieröle auf Kohlenwasserstoffbasis leiden außerdem unter extremen Temperaturbedingungen sehr. Hohe Temperaturen sind aber wegen der größeren Wirksamkeit in manchen Motoren erwünscht. Bei hohen Temperaturen erleiden übliche Kohlenwasserstoffschmieröle thermische und oxydative Zersetzung in unerwünschtem Ausmaß.

Es sind bereits eine Reihe synthetischer Esterschmiermittel vorgeschlagen worden, um gewisse Nachteile der Kohlenwasserstoffschmieröle zu überwinden.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung einer neuen Klasse von synthetischen Estern, die als Schmiermittel besonders brauchbar sind und die viele der mit Kohlenwasserstoffschmierölen verbundenen Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sind sie gegen thermischen Abbau besonders widerstandsfähig und so auch bei hohen Temperaturen als Schmiermittel anwendbar. Sie eignen sich besonders zum Schmieren von Düsenmotoren.

Verfahren zur Herstellung von als Schmiermittel geeigneten Dicarbonsäureestern des 2-Methyl-2-norcamphanmethanols

Patentiert für:

Eastman Kodak Company,
Rochester, N. Y. (V. St. A.)

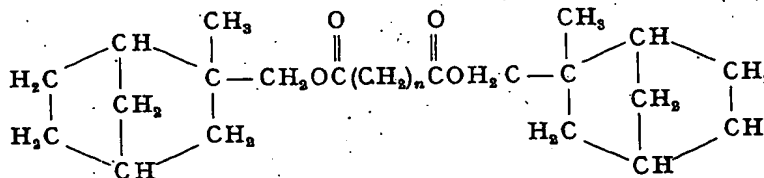
Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 24. Januar 1958

Kent Combs Brannock, Kingsport, Tenn. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

Solche vorteilhaften Eigenschaften weisen, wie sich gezeigt hat, Ester des 2-Methyl-2-norcamphanmethanols mit der allgemeinen Formel



auf, worin n eine ganze Zahl von 5 bis 10 bedeutet.

Diese Ester können erfindungsgemäß durch übliches Verestern von 2 Molen 2-Methyl-2-norcamphanmethanol mit einem Mol einer gesättigten Dicarbonsäure mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonandicarbonsäure und Decandicarbonsäure, erhalten werden. Das zur Her-

stellung der Ester verwendete 2-Methyl-2-norcamphanmethanol erhält man durch Umsetzen von Cyclopentadien mit Methacrylsäuremethylester nach Diels-Alder, Hydrieren des dabei gebildeten Produktes in Gegenwart von Raney-Nickel zu Methyl-2-methyl-2-norcamphancarbonsäure und anschließend weitere Hydrierung über Kupferchromit.

009 646/309

Die oben definierten Ester sind als Schmiermittel sehr gut brauchbar. Durch entsprechende Auswahl der Dicarbonsäure, mit der das 2-Methyl-2-norcamphanmethanol verestert wird, kann man Schmiermittel verschiedener Viskositäten und Stockpunkte erhalten. Die erfindungsgemäß hergestellten Ester können entweder selbst als Schmiermittel verwendet oder mit anderen Schmiermitteln gemischt werden. Nach Wunsch kann man untergeordnete Mengen üblicher Zusätze, wie Antioxydantien, Zusätze für extreme Drücke, Verbesserungsmittel für den Viskositätsindex, Verdickungsmittel oder Korrosionsschutzmittel, zusetzen.

Die Viskositäts- und Stockpunktwerte typischer erfindungsgemäß hergestellter Esterschmiermittel sind in der folgenden Tabelle 1 gezeigt. Für Vergleichszwecke sind auch entsprechende Werte von Kohlenwasserstoffölen niedrigerer Viskosität aufgenommen.

Tabelle 1

Schmiermittel	Kinematische Viskosität in Centistokes		Stockpunkt °C
	37,8° C	98,9° C	
Typisches Kohlenwasserstofföl	13	2,6	— 34,4
Azelainsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester	106,6	11,96	— 40
Sebacinsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester	106,5	12,18	— 40

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hat das gezeigte Kohlenwasserstofföl eine wesentlich geringere Viskosität als die beiden als Beispiele gewählten Esterschmiermittel gemäß der Erfindung und außerdem einen höheren Stockpunkt als diese. Die Viskositätsdaten der Tabelle 1 wurden nach der ASTM-Methode D-88-44, die Bestimmung des Stockpunktes nach der ASTM-Vorschrift D-97-47 ermittelt.

Die folgende Tabelle 2 zeigt weitere physikalische Eigenschaften typischer Ester gemäß der Erfindung hergestellter Esterschmiermittel.

Tabelle 2

Schmiermittel	Temperaturkoeffizient der Viskosität	Gewichtsprozent Verlust durch Verdampfung (6 1/2 Stunden bei 204° C)
Azelainsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester	0,67	5,7
Sebacinsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester	0,66	4,2

Die erfindungsgemäß hergestellten synthetischen Esterschmiermittel zeichnen sich durch besonders gute thermische Stabilität aus. Dies wird durch die folgende Tabelle 3 belegt. Für Vergleichszwecke sind Daten für bekannte synthetische Esterschmiermittel sowie chemisch verwandte Ester mit aufgenommen worden.

Tabelle 3

Ester	% Zersetzung pro Stunde bei 302° C	Prozentuale Änderung der Viskosität bei 37,8° C nach 8stündigem Erhitzen auf 302° C
Azelainsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester	0,06	— 1,4
Sebacinsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester	0,08	— 1,8
Sebacinsäure-bis-(2-propyl-2-norcamphanmethyl)-ester	0,11	— 9,3
Sebacinsäure-bis-(2-äthylhexyl)-ester	0,59	— 17
Dipelargonsäureester des 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiols	1,09*	— 16 *
Diester von 1,1-Cyclohexandiessigsäure mit einem 8 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkohol aus der Oxo-Synthese	1,6 **	— 19 **

* bei 285° C;
** bei 315° C.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, weisen die Ester des 2-Methyl-2-norcamphanmethanols wesentlich bessere Widerstandsfähigkeit gegen thermischen Abbau auf als andere Esterschmiermittel und, was besonders bemerkenswert ist, auch verglichen mit nahe verwandten Estern des 2-Propyl-2-norcamphanmethanols. Die die prozentuelle Zersetzung der Ester pro Stunde betreffenden Daten der Tabelle 3 sind durch Bestimmung der beim Erhitzen von Proben der Ester gebildeten Säuremenge, durch 8stündiges Erhitzen unter Stickstoff errechnet. Die Viskositätsbestimmungen für Tabelle 3 wurden nach der ASTM-Vorschrift D-88-44 vorgenommen.

Die folgenden Beispiele zeigen die Herstellung typischer Ester des 2-Methyl-2-norcamphanmethanols.

Beispiel 1

In einem mit Wasserabscheidezapfen versehenen Reaktionsgefäß erhitzt man eine Mischung von 308 g (2,2 Mol) 2-Methyl-2-norcamphanmethanol und 202 g (1 Mol) Sebacinsäure in 50 ml Xylol 14 Stunden unter Rückfluß. Bei der Reaktion bilden sich 36 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wird nun einmal mit 100 ml 5%iger Natriumhydroxydlösung und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Überschüssiges 2-Methyl-2-norcamphanmethanol wird aus dem gewaschenen Reaktionsprodukt durch Destillation entfernt und der Rückstand einer Molekulardestillation unterworfen, wobei man in im wesentlichen quantitativer Ausbeute Sebacinsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester mit einem Siedepunkt Kp_1 117 bis 126° C und $n_D^{20} = 1,4883$ erhält.

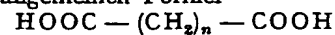
Beispiel 2

Analog Beispiel 1 setzt man 2,2 Mol 2-Methyl-2-norcamphanmethanol mit 1 Mol Azelainsäure in im wesentlichen quantitativer Ausbeute zu Azelainsäure-bis-(2-methyl-2-norcamphanmethyl)-ester mit einem Siedepunkt Kp_2 130 bis 134° C und $n_D^{20} = 1,4893$ um.

Erfindungsgemäß erhält man also neue, äußerst brauchbare, synthetische Esterschmiermittel mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, die sowohl an Stelle bisher verwendeter Kohlenwasserstoffschmieröle als auch strukturell ähnlich gebauter Esterschmieröle verwendet werden können. Sie sind insbesondere auch bei hohen Temperaturen verwendbar, bei denen die bekannten Kohlenwasserstoffschmieröle unbrauchbar sind. Infolge der erhöhten thermischen Stabilität sind die erfindungsgemäß hergestellten Esterschmiermittel besonders für solche Düsenflugzeugmotoren geeignet, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von als Schmiermitteln geeigneten Dicarbonsäureestern des 2-Methyl-2-norcamphanmethanols, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Methyl-2-norcamphanmethanol in an sich bekannter Weise mit einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel



in der $n = 5$ bis 10 bedeutet, verestert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als aliphatische Dicarbonsäure Azelainsäure oder Sebacinsäure verwendet.